

잔류성오염물질공정시험기준

ES 10422.1

토양/퇴적물 시료 중

폴리브롬화비페닐(PBBs)시험기준-HRGC/HRMS

2017

(Official Method of Hexabromobiphenyl in Soil and Sediment
by HRGC/HRMS)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양/퇴적물 시료에서 잔류성유기오염물질 (POPs, persistent organic pollutants)을 측정 분석함에 있어, 시료채취, 추출, 정제 그리고 기기분석 등 제반 절차의 정확과 통일을 기하는데 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 토양/퇴적물 시료 중 폴리브롬화비페닐 (PBBs, hexabromobiphenyl(5종))를 기체 크로마토그래프/고분해능 질량분석계 (HRGC/HRMS, high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer)로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 폴리브롬화비페닐 (PBBs, Hexabromobiphenyl(5종))의 회수율은 25 % ~ 150 % 범위를 만족하고, 분석 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 20.0 ng/kg ~ 100.0 ng/kg을 만족해야한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석결과에 오류를 가져올 수 있는 주요 오염원으로는 용매, 시약, 유리 기구 및 그 외 분석과정 중에 사용하는 모든 기구 등이다. 이들은 크로마토그램상의 바탕선을 상

승시키는 등 시료분석 과정에 영향을 줄 수 있으며, 분석자료의 질을 저하시킬 수 있다. 따라서 모든 시약은 순도 및 불순물의 종류와 함량을 고려하여 엄선하고 필요한 경우 용매나 시약은 증류 및 정제하여 사용한다. 각 실험실에서는 오염원으로 인한 영향 유무와 수준에 대해 실험실 정제수 바탕시료(laboratory reagent blank)의 측정을 통한 평가가 필요하다.

1.3.2 유리 기구류는 적절한 세척이 매우 중요하다. 잘못 세척된 유리 기구류는 분석과정 중 시료를 오염시킬 수 있으며 유리표면에 분석물질이 흡착될 경우 목적성분의 손실 우려가 있으므로 유리 기구류의 적합한 세척방법은 매우 중요하다.

1.3.2.1 유리 기구류는 마지막 사용 용매로 한번 행구어 준 후, 바로 세제로 씻는다. 세제용액에 유리 기구를 넣고 약 30분간 초음파 세척한다.

1.3.2.2 세제로 세척한 후, 수돗물, 정제수 순으로 행군다. 열에 안정한 물질의 경우 증류수 세척만으로는 잘 제거되지 않기 때문에 다시 아세톤, 헥세인의 용매 순으로 행군 후, 105 °C 오븐에서 1시간 이상 건조하여 사용한다.

1.3.3 분석에 사용되는 모든 물질은 처음과 시료군마다 실험실 정제수 바탕시료의 측정을 통해 오염원으로 인한 간섭이 없음을 최대 20개의 시료마다 확인한다.

1.3.4 실험실 정제수 바탕시료(laboratory reagent blank)는 실제시료의 매질과 가능하면 같아야 하고 이 기준매질에는 검출하고자 하는 물질의 검출 한계 값보다 낮게 함유되어야 한다.

1.3.5 고농도시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 고농도시료의 영향(cross-contamination)으로 다음의 시료에서 잘못된 결과를 얻을 수 있다. 따라서 고농도의 시료 측정 후에는 마지막에 사용되는 유기용매를 2번 ~ 3번 측정한 후, 다음 시료를 분석한다.

1.3.6 시약이나 용매는 잔류농약분석급 또는 특급 이상의 것을 사용하고, 필요한 경우 증류나 정제 과정을 통해 불순물의 방해로 인한 문제를 최소화 하도록 한다.

1.3.7 시료와 작업용 표준용액(working solution)은 전처리 시 동일한 용매를 사용하고 같은 과정을 거친다.

2.0 용어정의

2.1 표준원액 및 내부표준원액

표준원액 (SSS, stock standard solution) 및 내부표준원액은 고상 또는 액상의 순수 표준물질(pure reference materials)로서 단일 또는 몇 가지 물질을 일정 용매에 용해시킨 고농도의 표준용액을 말한다.

2.2 혼합표준용액 및 혼합내부표준용액

혼합표준용액 (PDS, primary dilution standard solution) 및 혼합내부표준용액은 검정곡선 작성을 위한 작업용액(working solution)을 만들기 위해 제조되는 혼합표준용액을 말하며, 분석대상물질과 내부 표준물질의 표준원액을 혼합·희석하여 제조한다.

2.3 검정곡선 표준용액

동위원소 희석법에 의한 검정곡선 표준용액(calibration standard solution)은 분석대상 물질을 농도별로 조제한 용액에 동위원소 치환 내부표준물질이 일정농도가 되도록 혼합 조제한 것(CS1 ~ CS5)이며, 절대검량선법에 의한 검정곡선 표준용액은 표준원액을 가지고 필요한 농도 범위로 희석하여 조제한 것으로, 2가지 모두 분석대상물질에 대한 기기의 감응도 평가를 위한 검정곡선 작성에 이용한다.

2.4 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질(^2H -, ^{13}C -labelled internal standard)은 동위원소로 치환된 물질로 만든 표준물질로 내부표준법에 의한 분석방법에 사용된다.

2.4.1 시료채취용 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성

질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 시료채취방법의 신뢰성을 알기 위해 시료채취 직전에 첨가하여 사용한다.

2.4.2 정제용 내부표준물질

정제용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 신뢰성을 알아보기 위해 시료처리나 추출 이전에 첨가하여 사용한다.

2.4.3 실린지 첨가용 내부표준물질

실린지 첨가용 내부표준물질은 분석하고자 하는 물질과 유사한 화학적 구조나 화학적 성질을 가지며 시료 매질 중에서는 발견되지 않는 유기화합물로 분석방법의 재현성 및 정확성을 알아보기 위해 시료전처리 후 기기분석 이전에 첨가하여 사용한다.

2.5 고체상추출법

고체상추출법 (SPE, solid phase extraction)은 분석대상물질의 물리·화학적특성에 따라 고체 또는 반고체 불순물을 제거하는 분리방법으로 시료의 정제 및 농축에 사용된다. 이 방법은 액체 이동상에 용해된 분석대상물질이 고체상 고정상을 통과하면서 상호작용의 차이에 의해 불순물과 분리되며 액체/액체 추출법과 비교하면 불완전한 상 분리, 회수율 저하 등 단점이 없는 효과적인 추출·정제방법이다. 고정상으로 사용되는 고체상 흡착제는 분자간 상호작용에 따라 극성, 비극성, 이온성 등이 있으며, 주로 실린지형 카트리지 또는 평면형 디스크로 실용화되어 있다. 카트리지 또는 디스크를 이용한 고체상추출법은 비교적 소량의 용매를 이동상으로 사용하므로 신속·간편하게 분석대상물질과 불순물을 분리할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 추출장치

3.1.1 속슬레 추출장치

속슬레 추출장치(soxhlet extraction device)는 유리재 여과조(thimble), 냉각장치, 추출 플라스크 및 가열장치 등으로 구성되어야 한다.

3.1.2 액체-액체 추출장치

액체-액체 추출장치(liquid-liquid extraction device)는 수직 진탕기와 분별깔때기로 이루어져 있으며, 수직 진탕기는 여러 개의 분별깔때기를 한꺼번에 수직으로 진탕할 수 있는 것으로 진탕속도 및 시간 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.3 초음파 추출장치

토양 용출시험이 가능한 초음파 조사기 혹은 초음파 세척기를 활용한다.

3.2 농축장치

3.2.1 회전증발 농축기

회전증발 농축기는 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기(± 2 °C 이내로 조절 가능한 것), 냉각장치 등으로 구성되어야 한다. 농축하고자 하는 용매의 특성(끓는 점)을 고려하여 물중탕기의 온도를 설정한다. 농축하는 동안 냉각수 순환장치를 이용하여 냉각수를 흘려주며, 냉각수 순환장치가 없는 경우 수돗물을 계속해서 흘려보내준다. 시료의 농축에 앞서 농축기와 수기 연결부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지한다.

3.2.2 질소 농축기

질소 농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테플론 (PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 코팅된 바늘, 기체의 유량조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치로 구성되어야 한다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤 및 노말-헥세인으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 방지하고, 농축 시 질소가스의 유속세기에 의해 시료가 시료용기 외부로 유출되지 않게 항상 주의한다.

3.3 정제용 컬럼장치

3.3.1 플로리실 컬럼

플로리실 컬럼(florisil column)은 사용하기 전에 200 °C에서 약 18시간 건조하여 활성화한 것을 사용하며, 정제용 컬럼($\phi 15$ mm x 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 2 g, 활성화된 플로리실 10 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.3.2 실리카겔 컬럼

3.3.2.1 활성 실리카겔

0.063 ~ 0.200 mm (70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 130 °C에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30분간 방랭하여 바로 사용하며, 정제용 컬럼($\phi 15$ mm x 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 2 g, 활성화된 실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.3.2.2 산성 실리카겔(22 % H_2SO_4)

활성 실리카겔 사용량의 무게비로 22 %가 되도록 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 혼합한 후, 바로 사용한다. 단, 바로 사용하지 않는 경우에는 밀폐하여 데시케이터에 보관하며 사용하되, 1주일 경과된 것은 사용하지 않는다. 정제용 컬럼($\phi 12$ mm x 300 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 1 g, 산성 실리카겔 2 g, 무수황산나트륨 1 g을 순차적으로 건식 충전하여 사용한다.

3.3.2.3 다층 실리카겔

정제용 컬럼($\phi 15$ mm x 300 mm)은 하단에서부터 유리솜 1 g, 중성 실리카겔 2 g, 수산화칼륨 실리카겔(2 %) 1 g, 중성 실리카겔 4 g, 산성 실리카겔(44 %) 3 g, 산성 실리카겔(22 %) 1 g, 중성 실리카겔 3 g, 질산은 실리카겔(10 %) 1 g, 중성 실리카겔 4 g, 무수황산나트륨 1 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.3.3 알루미나컬럼

0.063 mm ~ 0.200 mm의 것을 알루미나는 190 °C에서 18시간 이상 건조 후, 데시케이터 안에서 약 30분간 방랭하여 바로 사용하며, 정제용 컬럼(ϕ 12 mm x 150 mm)은 하단에 유리섬유를 채운 후, 무수황산나트륨 2 g, 활성화된 알루미나 6 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 노말-헥세인과 함께 습식으로 충전하여 사용한다.

3.4 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 칭량할 수 있는 저울을 사용한다.

3.5 미량주사기

1 μ L ~ 500 μ L 용량의 미량주사기(micro syringe)를 사용한다.

3.6 분별깔때기

외부 충격에 강한 1 L 용량의 유리재질과 테플론 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질의 코크를 사용한다.

3.7 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계

3.7.1 기체크로마토그래프

기체크로마토그래프(gas chromatograph)는 모세관 컬럼(capillary column)이 장착된 분할(split) 또는 비분할(splitless) 주입과 일정온도의 유지 및 설정 기능이 내재된 것을 사용하여야 한다.

3.7.2 모세관 컬럼

모세관 컬럼(capillary column)은 모든 대상물질이 적절하게 분리 가능한 모세관 컬럼을 분석목적에 따라 선정하여 사용한다.

3.7.3 권장 컬럼

모세관 길이 60 m 이상, 내경 0.2 mm 이상의 것으로 폴리브롬화비페닐(PBBs) 분석 전용컬럼 또는 이와 동등한 것을 사용한다.

3.7.4 고분해능 질량분석기

고분해능 질량분석기 (HRMS, high resolution mass spectrometer)는 원칙적으로 이중 집중형(double focusing type)으로 분해능 10,000 이상(10 % 계곡(valley) 기준) 또는 동등 이상의 성능을 갖춘 것을 사용하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 운반 기체

운반 기체(carrier gas)는 헬륨(helium) 99.9999 % 이상의 것을 사용한다.

4.1.2 바탕시료

바탕시료(reagent blank)는 바탕시료로 사용되는 재료 및 기구는 6.0 QA/QC에서 제시한 시료채취 준비 및 7.1 전처리 부분에서 제시한 조건을 만족하는 재료와 기구를 사용하여 본 실험조건에서 대상물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.3 노말-헥세인

노말-헥세인 (n-hexane, C_6H_{14} , 분자량 : 86.17)은 잔류농약 분석급 이상을 사용하며 바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 확인한다.

4.1.4 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 정밀분석용(ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.1.5 아세톤

아세톤(acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08)은 잔류농약 분석급 이상을 사용하며 바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 확인한다.

4.1.6 에틸아세테이트

에틸아세테이트(ethyl acetate, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 분자량 : 88.1)는 잔류농약 분석급 이상을 사용하며 바탕시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 확인한다.

4.1.7 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44)은 정밀분석용(ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.1.8 황산구리

황산구리(copper sulfate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 249.7)은 정밀분석용(ultra fine grade) 이상의 시약을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준물질

표준물질은 순수한 물질 또는 고농도로 용매에 녹여 있는 것을 구입하여 사용하며, 정제용 내부표준물질은 ^{13}C 로 치환된 폴리브롬화비페닐(PBBs)의 혼합표준용액과 실린지 첨가용 내부표준물질은 ^{13}C 로 치환된 폴리브롬화비페닐(PBBs) 또는 이와 동등한 표준용액을 사용한다. 실험에 사용하는 모든 혼합표준용액은 적합한 작업 농도범위

(working range)로 회석하여 사용한다.

4.2.2 표준용액 및 내부표준용액

순수한 물질로 구입한 표준물질은 노말-헥세인을 이용하여 1,000 mg/L의 표준용액으로 만든 후 -20 °C에 보관한다. 순수한 물질이 없는 표준물질은 가급적 가장 높은 농도의 표준용액을 구입한다. 정제용 내부표준물질(¹³C, MBB-MXA, Wellington)은 1,000 ng/mL ~ 5,000 ng/mL의 표준혼합용액상태의 앰플로 구입하며, 실린지첨가용 내부표준물질(¹³C, BDE-CVS-EISS, Wellington)은 200 ng/mL의 표준혼합용액상태의 앰플로 구입하여 냉동보관하며, 사용 직전 개봉한다. 폴리브롬화비페닐(PBBs) 정량용 표준물질은 1,000 ng/mL ~ 5,000 ng/mL의 농도로 혼합한 표준혼합상태의 앰플(PBB-MXA, Wellington)을 구입하여 사용직전 회석하여 사용한다.

4.2.3 혼합표준용액 및 혼합내부표준용액

4.2.2의 표준용액과 정제용 및 실린지 첨가용 내부 표준물질은 각각의 농도비에 맞게 노말-헥세인으로 혼합·회석하여 20 mg/L, 10 mg/L의 혼합표준용액을 만들어 -20 °C로 보관한다.

4.2.4 검정곡선 표준용액

표준용액(stock standard solution) 또는 일차 회석 표준용액(primary dilution standard solution)을 혼합·회석하여 조제한다. 분석물질에 대한 기기의 감도 평가를 위한 농도별 검정곡선을 작성 및 작업용액 조제에 이용한다. 20 mg/L의 일차 회석 표준용액(primary dilution standard)을 회석하여 1 mg/L 과 0.1 mg/L의 첫번째 작성용 표준용액(1st working solution)을 만든 후 검정곡선 및 회수율 실험에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 10103 토양/퇴적물의 시료채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 확인

방법검출한계 및 정량한계는 ES 10001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 측정된 방법검출한계는 시험기준에 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정밀도 및 정확도 확인

6.2.1 정밀도 및 정확도는 ES 10001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다.

6.2.2 정확도는 시료채취용 내부표준물질과 정제용 내부표준물질의 회수율로 확인하며, 각 물질에 대한 회수율 계산은 다음과 같은 방법에 따른다.

6.2.3 정제용 내부표준물질 4종에 대한 회수율을 계산한다. 회수율은 실린지 첨가용 2,2',3,4,4',5'-Hexabromo[¹³C₁₂]diphenyl ether(PBDE-138L)로 보정하며 25 % ~ 150 %의 범위를 만족하여야 한다. 정제용 내부표준물질에 대한 회수율은 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석결과와 함께 제시되어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선은 정량범위 내 5개의 농도(CS1 ~ CS5)로 시료군마다 작성하고, CS1 ~ CS5의 상대감응계수 (RRF, relative response factors)의 상대표준편차(RSD)는 ± 15 % 이내로 하며 그 허용범위를 벗어나면 재작성한다. 분석 종료 후, 검정곡선의 중간농도 (CS3)에 해당하는 표준용액을 비교 측정하여 당초 중간농도 검정곡선 상대감응계수의 상대표준편차가 ± 20 %를 벗어나면 재시험한다.

6.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 실험실 내부정도관리

잔류성 유기오염물질을 측정 분석하는 실험실에서는 분석 방법검출한계와 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 초음파 추출

토양 혹은 퇴적물시료 30 g과 무수황산나트륨 10 g을 마개달린 원심 관에 취하여 정제용 내부표준물질 1 mg/L 25 μ L를 첨가하고 충분히 혼합하여 1시간 방치하고, 아세톤 25 mL를 넣어 10분간 진탕추출 후 초음파 조사기를 사용하여 10분간 초음파로 추출한다. 5,000 rpm에서 10분간 원심분리하고 상등액을 취한다. 추출 분리조작을 3회 반복하고, 추출액을 합하여 염화나트륨용액(5 %) 250 mL를 넣어둔 500 mL의 분별깔때기에 옮긴 후 노말-헥세인 50 mL를 넣고 5분간 진탕 추출한다. 추출 조작을 2회 반복하고, 노말-헥세인층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전식감압농축기를 사용하여 약 1 mL로 농축하고 시료의 전처리액으로 한다.

7.1.2 속슬레 추출

토양 혹은 퇴적물 시료 30 g과 무수황산나트륨 10 g을 유리재 여과조(thimble)에 넣고, 톨루엔 : 아세톤(8:2) 500 mL로 24시간 속슬레 추출한다. 속슬레 추출액을 무수황산나트륨으로 탈수하고, 농축한 후 헥세인으로 용매 전환하여 최종액량이 1 mL 될 때까지 농축한다.

7.2 정제방법

추출된 시료는 아래와 같은 방법으로 정제한다.

7.2.1 7.1의 과정을 거친 추출액은 3.3.2.3의 다층실리카 충전컬럼과 3.3.3의 알루미나 컬럼을 사용하여 정제(clean-up)한다.

[비고] 다층실리카로 충분한 정제가 되는 경우, 알루미나 컬럼 정제 과정을 생략할 수 있다. 다층실리카로만 정제하는 경우, 용출용매는 10 % ~ 30 % 극성용매 (다이클로로메테인 등)가 포함된 노말-헥세인을 사용해야 한다.

7.2.2 노말-헥세인으로 다층실리카 컬럼을 세정하고 컬럼의 용리액을 무수황산나트륨 층 상단에 맞추고, 정제과정의 회수율을 확인하기 위하여 ^{13}C 내부 표준물질 일정량을 시료에 주입하고 균질화하여 정제용 시료로 한다. 정제용 시료를 컬럼 벽면에 묻지 않도록 주의하여 부하한다.

7.2.3 정제용 시료 용기 및 컬럼의 내벽을 노말-헥세인 소량으로 세정하여 컬럼에 부하한 후 250 mL 노르말 헥세인을 용출액으로 하여 용출시킨다.

7.2.4 다층실리카겔 컬럼을 거친 시료를 약 1 mL로 농축한 후 알루미나 컬럼에 주입하여 노르말 헥세인 30 mL로 용출시킨(1분획) 후, 다이클로로메테인 : 노말-헥세인 (1:1) 40 mL로 다시 용출시킨다(2분획). 1분획 용출액은 버리고 2분획 용출액은 농축하여 100 μL 로 농축한 후 실린지첨가용 내부표준물질 2,2',3,4,4',5'-hexabromo[$^{13}\text{C}_{12}$]diphenyl ether(PBDE-138L) 일정량을 주입하여 기기분석용 시료로 사용한다.

7.3 기기분석방법

분석은 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계의 전자충격 이온화방식 방법을 사용하며, 정성분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)과 선택이온 머무름 시간으로 하고 정량분석은 그 선택이온의 면적비를 계산한 상대감응계수 (RRF, relative response factors)법 또는 내부표준법으로 한다.

7.3.1 기체크로마토그래프 분석조건

화합물의 분리가 잘되고 감도가 최적화되도록 기체크로마토그래프의 조건을 결정하고 이 최적의 조건을 사용하여 분석에 사용되는 모든 시료(표준 용액, 바탕시료, 실제시

료)에 대해 동일하게 사용한다.

7.3.2 고분해능 질량분석기 분석조건

7.3.2.1 질량설정

고분해능 질량분석기는 분해능 10,000(10 % 계곡(valley) 기준) 이상의 상태를 유지해야 하며 선택이온법으로 각 동족체마다 2개 이상의 선택이온(selected ion), 즉 분자질량(M^+) 이온 및 감도가 높은 질량($(M+2)^+$ 또는 $(M+4)^+$) 이온을 소수점 넷째 자리까지 이용한다.

7.3.2.2 검정곡선 작성

분석은 동위원소 치환 내부표준물질을 이용한 내부표준분석법으로 상대감응계수(RRF)법에 의해 정량한다. 시료를 분석하기 전에 5단계 이상의 검정곡선 작성용 표준용액(CS1 ~ CS5)을 분석하여 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질(native)의 면적과 이에 대응하는 동위원소 치환 내부표준물질의 피크 면적으로부터 상대감응계수(RRF)를 구한다.

$$\text{상대감응계수(RRF)} = \frac{(A_{1n} + A_{2n})}{(A_{1l} + A_{2l})} \times \frac{(C_l)}{(C_n)} \quad (\text{식 1})$$

여기서, A_{1n} , A_{2n} : 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

A_{1l} , A_{2l} : 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

C_l : 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 농도

C_n : 정량용 표준물질의 농도

위의 식에 의해 농도별 상대감응계수(RRF)값을 구한 다음, 평균 상대감응계수($RRF_{avg.}$)와 상대표준편차(RSD)를 계산한다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n}{n}, \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}}, \quad RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

농도별 상대감응계수 값에 대한 상대표준편차가 $\pm 15\%$ 이내인 경우는 평균 상대감응계수를 사용하여 시료를 정량하고, $\pm 15\%$ 를 초과하면 모든 검정곡선 표준용액을 다시 측정하여 새로운 평균 상대감응계수를 구하여야 한다.

7.4 시료분석

7.4.1 7.3.1과 7.3.2의 방법에 따라 분석기기의 조건을 설정한다.

7.4.2 바탕시료에 표준물질을 첨가하여 7.1과 7.2에 따라 수행한 추출 효율성 실험을 통해 얻어진 각 시료 매질별 최적 전처리 조건에 따라 실제시료를 처리한다. 이때 각 시료에 내부표준물질을 일정 농도로 첨가하여 바탕시료와 동일한 실험과정을 통해 처리된 시료를 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.5 시료분석결과

7.5.1 정성분석

7.5.1.1 질량수 및 질량형태를 구분하고 선택한 각 분석물질별 두 개의 m/z 이온이 정해진 머무름 시간에서 나타나야 한다.

7.5.1.2 시료 추출물에서 각 분석물질들을 검출하기 위하여 기체크로마토그래프의 피크에 대한 신호 대 잡신호 비 (S/N, signal to noise ratio)는 2.5보다 커야 한다.

7.5.2 정량분석

7.5.2.1 정량은 검출된 분석물질과 동위원소 치환 내부표준물질의 상대비율로 정량하는 동위원소희석법으로 한다. 농도계산 방법은 다음 식과 같다.

$$C = \frac{(AI_s + A2_s)}{(AI_i + A2_i)} \times \frac{(I_i)}{(RRF)} \times \frac{1}{V} \quad (\text{식 3})$$

여기서, C : 시료 중 농도(ng/g)

A1s, A2s : 시료에 함유된 이성체의 1차 및 2차 선택이온의 피크 면적

A1i, A2i : A1s와 A2s에 대응하는 시료에 첨가된 내부표준물질의 1차 및 2차 선택이온의 피크 면적

Ii : 시료에 첨가된 내부표준물질의 양(ng)

RF : 상대감응계수

V : 시료량(g)

8.0 결과보고

8.1 분석결과 보고

토양 및 퇴적물 시료에 함유되어 있는 잔류성유기오염물질 중 폴리브롬화비페닐 (PBBs) 분석결과 보고 시에는 다음과 같은 목록을 보고하여야 한다.

8.1.1 시료채취관련자료

시료목록, 시료번호, 시료채취 일자 및 기상사항, 시료채취 장소, 시료채취 방법, 시료 채취 양, 시료채취 과정, 시료보관 방법 등을 보고한다.

8.1.2 분석방법자료

분석일자, 시료량, 추출과정, 정제과정, 농축과정, 농축량, 분석기기 및 조건, 사용한 표준물질 등에 대한 자료를 보고하여야한다.

8.1.3 분석결과자료

8.1.3.1 검정곡선 작성, 질량검정, 표준물질 및 바탕시료의 크로마토그램을 분석시료의 크로마토그램과 함께 보고한다.

8.1.3.2 방법검출한계, 방법정량한계 및 산출근거를 보고한다.

8.1.3.3 분석결과 농도 및 회수율을 보고한다.

8.2 결과보고 양식

8.2.1 시료의 분석결과의 농도는 ppb(ng/g 혹은 ug/kg)단위로 표기한다.

8.2.2 각 동질체의 분석결과는 총 합으로 제시하되, 모든 결과에 대한 수치의 표시자릿수는 소수 셋째자리로 한다. 단, 표시자릿수 이하 다음 자리의 수치가 5 이상이면 끊어 올리고, 5 미만이면 끊어버린다.

8.2.3 모든 농도결과는 방법검출한계를 적용하여 나타내고 방법검출한계 미만은 N.D로 표시하고 방법검출한계 값을 같이 제시한다.

8.2.4 결과보고 양식은 부록에 제시한 양식에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 Report on hormone-like effects exogenous substances, Japan Chemical Industry, Association, Vol 11, 1997.

9.2 US EPA, "EPA's Agency-wide Multimedia Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Pollutants Initiative"(EPA 743-R-00-003), 2000

9.3 Carter, D.S., Crawford, C.G., US. Geological Survey-Water Resources Investigation Report 94-4024, 1997-1992.

- 9.4** Food and Drugs Administration, Pesticide Analytical Manual 1, 1997.
- 9.5** Erickson, M.D., "Analytical Chemistry of PCBs; 2nd Edition", CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
- 9.6** R. Zeleny, S. Voorspoels, M. Ricci, R. Becker, C. Jung, W. Bremser, M. Sittidech , N. Panyawathanakit, W. F. Wong, S. M. Choi, K. C. Lo, W. Y. Yeung, D. H. Kim & J. Han & J. Ryu, S. Mingwu, W. Chao, M. M. Schantz, K. A. Lippa, S. Matsuyama, Anal Bioanal Chem (2010) 396, 1501 - 1511
- 9.7** Se Hun Yun, Rudolf Addink, John M. McCabe, Arthur Ostaszewski, Deborah Mackenzie-Taylor, Allan B. Taylor, Kurunthachalam Kannan, Arch Environ Contam Toxicol (2008) 55, 1 - 10
- 9.8** E. Eljarrat , D. Barcelo, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 10 - 11, (2004)
- 9.9** Gaofeng Zhao, Zijian Wang,*Michael H. Dong, Kaifeng Rao, Jianping Luo, Donghong Wang, Jinmiao Zha, Shengbiao Huang, Yiping Xu, Mei Ma, SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT 397 (2008) 46 - 57
- 9.10** H.-M. Wang, Y.-J. Yu, M. Han, S.-W. Yang, Q. li, Y. Yang, Bull Environ Contam Toxicol (2009) 83, 789 - 93
- 9.11** K. Nylund, L. Asplund, B. Jansson, P. Jonsson, K. Litzen,U. Sellstrom, Chemosphere 24 (1992) 1721.
- 9.12** U. Sellstrom, A. Kierkegaard, T. Alsberg, P. Jonsson, C. de Wit,Organohalogen Compd. 40 (1999) 383.
- 9.13** K. Oberg, K. Warman, T. Oberg, Chemosphere 48 (2002) 805.

9.14 C. Salgado, M.G. Chao, C.G. Jares, R. Cela, M. Llompart, in: Proc. Third Sci. Meet. Spanish Soc. Chromatogr. Related Techniques, Almería, Spain, 19 - 21 November, 2003, p. 131.

10.0 부록

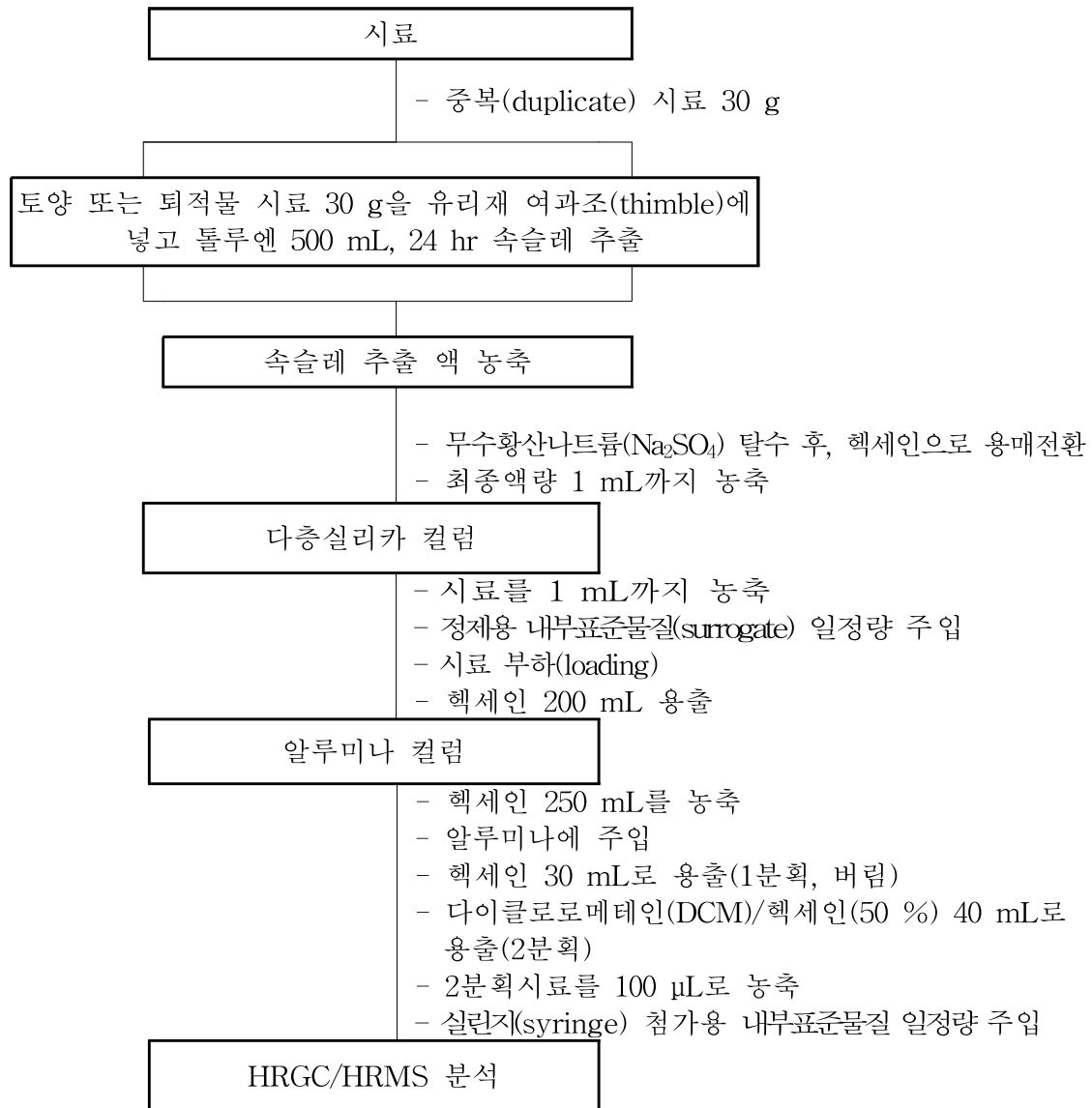


그림 1. 토양/퇴적물 중 폴리브롬화비페닐(PBBs) 분석흐름도

표 1. 폴리브롬화비페닐(PBBs)의 분석대상물질

분 류	Comgener
PBBs (5종)	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl (153) 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl (154) 2,2',4,4',6,6'-Hexabromodiphenyl (155) 2,3,3',4,4',5-Hexabromodiphenyl (156) 3,3',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl (169)

표 2. 폴리브롬화비페닐(PBBs) 시험 · 검사를 위한 내부표준물질

시료채취용 내부표준물질	정제용 내부표준물질	실린지첨가용 내부표준물질
	2,2',5,5'-Tetrabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (52L) 2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (153L) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (194L) Decabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (209L)	2,2',3,4,4'5'-Hexabromo [¹³ C ₁₂]diphenyl ether (PBDE-138L)

() : IUPAC No.

표 3. 폴리브롬화비페닐(PBBs) 분석을 위한 검정곡선 표준용액

(Unit : ng/mL)

Compounds	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
Native PBBs					
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl (153)	1	5	20	100	400
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl (154)	1	5	20	100	400
2,2',4,4',6,6'-Hexabromodiphenyl (155)	1	5	20	100	400
2,3,3',4,4',5-Hexabromodiphenyl (156)	1	5	20	100	400
3,3',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl (169)	1	5	20	100	400
Labeled PBBs					
2,2',5,5'-Tetrabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (52L)			100		
2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (153L)			200		
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (194L)			200		
Decabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl (209L)			500		
Syringe Standards					
2,2',3,4,4',5'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl ether (PBDE-138L)			200		

표 4. 폴리브롬화비페닐(PBBs) 분석을 위한 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계의 기기조건(예)

항목	조건
컬럼	DB-5HT, capillary column 15 m × 0.25 mm I.D × 0.10 μm, film thickness
운반 기체	He(99.9999 %) at 1.0 mL/min
주입부 온도	280 °C
주입방식	비분할방식(splitless)
승온조건	(Run time: 35 min) - 100 °C(5 min) - 40 °C/min - 200 °C(5 min) - 10 °C/min - 320 °C(10 min)
연결부 온도	270 °C
이온원 온도	270 °C
이온화 전압	30 eV ~ 40 eV
이온화 전류	580 μA
가속전압	10 kV
이온화 방식	전자충격이온화방식(EI)
검출방식	선택이온검출방식(SIM)
질량분해능	10,000

표 5. 폴리브롬화비페닐(PBBs)의 측정 이온 질량

Homologues	전하 대 질량수			
	Native		¹³ C ₁₂ Labelled	
Hexa-BDE	627.5351	625.5371	639.5754	637.5774

1. 厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）分担研究報告書
2. Wellington Laboratories (Reference and Handling Guide)

표 6. 시료 분석결과보고 양식

항목		형식 및 단위
시료번호		# 000
시료분석일자		년 월 일
시료조제방법		000
시료추출방법		
시료 무게		g or kg
정제방법		
내부표준물질 사용량	채취용	
	정제용	ng
	실린지첨가용	ng
분석기기조건	GC	
	MS	
분석결과	회수율	%
	농도	실측농도 및 환산농도

<붙임>

1. 분석크로마토그램
2. 각 이성체별 농도 및 회수율 결과 표